

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

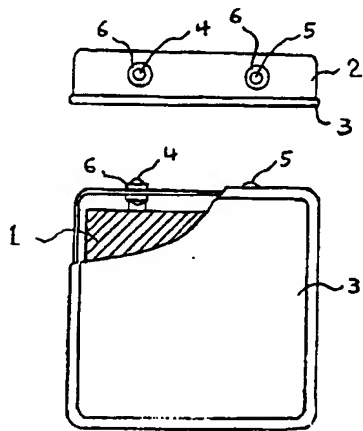
IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 7-37572	(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-37572
(43) 【公開日】 平成 7 年 (1995) 2 月 7 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1995 (1995) February 7 day
(54) 【発明の名称】 リチウム電池	(54) [Title of Invention] LITHIUM BATTERY
(51) 【国際特許分類第 6 版】	(51) [International Patent Classification 6th Edition]
H01M 2/30 Z	H01M 2/30 Z
6/16 D	6/16 D
A	A
10/40 Z	10/40 Z
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 1	[Number of Claims] 1
【出願形態】 F D	[Form of Application] Floppy disk
【全頁数】 4	[Number of Pages in Document] 4
(21) 【出願番号】 特願平 5-202736	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 5-202736
(22) 【出願日】 平成 5 年 (1993) 7 月 22 日	(22) [Application Date] 1993 (1993) July 22 day
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 000004282	[Applicant Code] 000004282
【氏名又は名称】 日本電池株式会社	[Name] JAPAN STORAGE BATTERY CO. LTD. (DB 69-053-6115)
【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地	[Address] Kyoto Prefecture Kyoto City Minami-ku Kisshoin Ni shinosho Inobaba-cho 1
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 吉田 浩明	[Name] Yoshida Hiroaki
【住所又は居所】 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1	
(57) 【要約】	(57) [Abstract]
【目的】 リチウム電池において正極端子にステンレス鋼	[Objective] As when stainless steel is used for positive electrode

を用いる場合に、ステンレス鋼の腐食を抑制すると共に、リベットを成形・かしの作業性を向上させ、電池の生産コストを安くする。

【構成】電解質として過塩素酸リチウムを添加したフッ素を含むリチウム塩を用い、正極端子に銅を1～4%含有するステンレス鋼よりなるリベットを用いる。



- 1... 電極群
- 2... 電池缶
- 3... 封口板
- 4... ステンレス正極端子
- 5... Fe-Ni負極端子
- 6... PPガスケット

【特許請求の範囲】

【請求項1】電解質として過塩素酸リチウムを添加したフッ素を含むリチウム塩を用い、正極端子に銅を1～4%含有するステンレス鋼よりなるリベットを用いたリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】電子機器の小形軽量化に伴い小形、軽量かつ高エネルギー密度の電池への要求が高ま

terminal in lithium battery, corrosion of the stainless steel is controlled, rivet workability of formation *caulking improving, it makes manufacturing cost of battery cheap.

[Constitution] Rivet which consists of stainless steel which copper 1 to 4 % is contained is used for positive electrode terminal making use of lithium salt which includes the fluorine which adds lithium perchlorate as electrolyte.

[Claim(s)]

[Claim 1] Making use of lithium salt which includes fluorine which adds lithium perchlorate as electrolyte, in positive electrode terminal lithium battery which uses rivet which consists of stainless steel which copper 1 to 4 % is contained.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention is something regarding lithium battery.

[0002]

[Prior Art and problem] Demand for battery of small shape, light weight and high energy density has increased attendant upon

っている。これら要求を満たす電池としてリチウム電池が最も有望である。|

【0003】リチウム電池の正極活物質には、二酸化マンガン、スピネルマンガン、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物などの遷移金属酸化物をはじめとして種々の硫化物や酸化物が用いられている。また負極活物質は、金属リチウムを始めとし、Li-Al合金やLi-Pb合金などのリチウム合金、もしくはリチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料などが検討されている。

【0004】電解質としては、過塩素酸リチウム、三フッ化トリメタンスルホン酸リチウム、六フッ化リン酸リチウムなどをプロピレンカーボネートもしくはエチレンカーボネート系の有機溶媒に溶解させたような有機電解液や有機もしくは無機の固体電解質が多く用いられている。

【0005】電池ケースには、円筒形や角形などがある。最も汎用されている円筒形は生産性に優れ気密封口が容易であるが、機器収納時のスペース効率が低いという問題がある。そこで、近年は、スペース効率が低い角形が注目されている。|

【0006】従来の円筒形電池では封口板が端子を兼ねていたが、角形電池ではリベット式の端子を用いていた。これは、角形特有の封口方式（レーザー溶接）に起因するものである。

【0007】発明者は、角形リチウム電池の開発を検討し正極端子にステンレス鋼を用いることを試みたが、平衡電位が4V VS. Li/Li⁺をこえる正極活物質を用い、電解質にフッ素を含有するリチウム塩を用いた場合には、従来のステンレス鋼（SUS304）では耐酸化性能が不十分であることが明らかになった。すなわち、正極端子が4.1V VS. Li/Li⁺付近で溶解してしまうという問題を見いだした。さらに、従来のステンレス鋼は鋼材の加工性が悪くリベットを成形する場合にも、リベットをかしめる場合にも作業性が低下し、リベット端子の生産コストが非常に高くなるという問題があることを見いだした。

【0008】そこで、発明者は、さらに耐食性能に優れたSUS317J1などモリブデンを多く含有する鋼材について検討した。しかし、これらの鋼材は耐食性能においては十分な性能を示したが、従来のステンレス鋼よりも鋼材の加工性がより悪くなるという問題があることを見いだした。

small shape weight reduction of electronic equipment. lithium battery is most promising as battery which satisfies these requests.

[0003] Various sulfide and oxide are used for positive electrode active material of lithium battery, with the manganese dioxide, spinel manganese, lithium cobalt oxide and lithium nickel oxide or other transition metal oxide as beginning. In addition negative electrode active material begins metallic lithium, Li-Al alloy and Li-Pb alloy or other lithium alloy, or intercalation and release is done carbon material etc which are examined the lithium ion.

[0004] As electrolyte, lithium perchlorate, three fluoride tri methane sulfonic acid lithium and lithium hexafluorophosphate etc, solid electrolyte of the organic electrolyte solution and kind of organic or inorganic which are melted in organic solvent of the propylene carbonate or ethylene carbonate type is mainly used.

[0005] There is a cylindrical and a square etc in battery case. cylindrical which most is widely used is superior in productivity and airtight seal is easy, but there is a problem that space efficiency at time of the equipment insertion is low. Then, recently, square where space efficiency is high is observed.

[0006] With conventional cylindrical battery sealing plate had combined terminal, but with square battery the terminal of rivet type was used. This is something which originates in square peculiar seal system (laser welding).

[0007] Inventor examined development of square lithium battery and tried fact that stainless steel is used for positive electrode terminal, but when lithium salt which contains fluorine in electrolyte making use of positive electrode active material where the equilibrium voltage exceeds 4V VS. Li/Li⁺, is used, with conventional stainless steel (SUS 304) it became clear for the antioxidizing performance to be insufficient. problem that was discovered namely, positive electrode terminal melts with 4.1V VS. Li/Li⁺ vicinity. Furthermore, as for conventional stainless steel fact that it is problem where the fabricability of steel material badly it forms when and when rivet is caulked, the workability decreases, says rivet that manufacturing cost of rivet terminal becomes very high, was discovered.

[0008] Then, it examined inventor, furthermore concerning steel material which such as SUS 317J1 which is superior in corrosion resistance molybdenum mainly contains. But, these steel material showed satisfactory performance regarding corrosion resistance, but fact that it is problem that fabricability of steel material becomes worse, in comparison with

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明は、電解質として過塩素酸リチウムを添加したフッ素を含むリチウム塩を用い、正極端子に銅を1～4%含有するステンレス鋼よりなるリベットを用いたリチウム電池を用いて上記問題を解決しようとするものである。

[0010]

【作用】溶質に、フッ素を含む電解質として LiPF_6 を用い過塩素酸リチウムを100～10000ppm添加した電解液中でのステンレス鋼(SUS304)の溶解電位を測定した。その結果、過塩素酸リチウムの添加量に関わらず溶解電位は約4.5V(vs. Li/Li^+)へと高くなることがわかった。このことから、溶質としてフッ素を含むリチウム塩を用いるとともに過塩素酸リチウムを添加した電解液を用いれば、通常の充放電反応においてステンレス鋼の腐食が防止される。

【0011】ただし、溶質としてフッ素を含むリチウム塩を用い過塩素酸リチウムを添加しない電解液を用いた場合は、ステンレス鋼(SUS304)の溶解反応が約4V(vs. Li/Li^+)で生じる。ゆえに従来は、正極に貴な電位で作動するリチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物などを用いた場合、正極端子にステンレス鋼を用いることができなかった。

【0012】ステンレス鋼の溶解の原因は、ステンレス鋼表面に形成されている不動態のクロム酸化膜が充放電反応時における物理的、化学的要因により破壊され、かつフッ素を含むリチウム塩には酸素供給能力がないため、不動態膜の修復が行われず腐食が進行するものと考えられる。しかしながら、本発明電池のように電解質に過塩素酸リチウムを添加するとこの酸素供給能力により、ステンレス鋼表面に新たな酸化皮膜が形成されるため、ステンレス鋼の腐食が抑制される。

【0013】さらに、銅を3～4wt%含有するSUSXM7ステンレス鋼は、従来のステンレス鋼よりも鋼材の加工性に優れるためリベットを成形する場合にも、リベットをかしめる場合にも作業性が向上し、電池の生産コストが安くなる。また、溶質としてフッ素を含むリチウム塩を用いるとともに過塩素酸リチウムを添加した電

conventional stainless steel was discovered.

[0009]

[Means to Solve the Problems] This invention making use of lithium salt which includes fluorine which add the lithium perchlorate as electrolyte, making use of lithium battery which uses rivet which consists of stainless steel which copper 1 to 4 % is something which it tries to solve above-mentioned problem is contained to the positive electrode terminal.

[0010]

[Work or Operations of the Invention] To solute, dissolving voltage of stainless steel (SUS 304) in electrolyte solution which the lithium perchlorate 100 to 10000 ppm is added was measured making use of LiPF_6 as the electrolyte which includes fluorine. As a result, as for dissolving voltage it understood to approximately 4.5V(vs. Li/Li^+) regardless of addition quantity of lithium perchlorate that it becomes high. As lithium salt which includes fluorine from this, as solute is used if electrolyte solution which adds lithium perchlorate is used, corrosion of stainless steel is prevented in conventional charge-discharge reaction.

[0011] However, when electrolyte solution which does not add lithium perchlorate making use of the lithium salt which includes fluorine as solute is used, dissolution reaction of the stainless steel (SUS 304) occurs with approximately 4V(vs. Li/Li^+). Until recently, when lithium cobalt composite oxide and lithium nickel composite oxide etc which in positive electrode operate with your voltage are used, stainless steel could not be used for the positive electrode terminal to reason.

[0012] As for cause of melting stainless steel, it is destroyed by physical and chemical factor chromic acid conversion membrane of immobile which is formed to stainless steel surface at time of charge-discharge reaction, because there is not a oxygen supply capacity in the lithium salt which at same time includes fluorine, rejuvenation of the immobile membrane is not done and is thought thing which corrosion advances. But, like this invention battery when lithium perchlorate is added to electrolyte, because the new oxide film is formed to stainless steel surface by this oxygen supply capacity, corrosion of stainless steel is controlled.

[0013] Furthermore, as for SUS XM7 stainless steel which copper 3 to 4 wt% is contained, because it is superior in fabricability of steel material, in comparison with the conventional stainless steel rivet it forms when and when rivet is caulked, the workability improves, manufacturing cost of battery becomes cheap. In addition, as lithium salt which includes

解液を用いれば、溶解電位が4.5V(vs. Li/Li⁺)となるため、通常の充放電反応において腐食が起こることはない。

[0014]

【実施例】以下に、好適な実施例を用いて本発明を説明する。

【0015】正極にはリチウムコバルト複合酸化物(Li_xCoO₂)電極を、負極には黒鉛電極を使用した。この正極と負極とセパレータとを楕円状に巻回してなる電極群1を図1に示す電池缶2(ステンレス鋼板0.3mm²)に電極の積層方向と同一方向より挿入して、封口板3(ステンレス鋼板0.3mm²)と電池缶とを二重巻締め方式により封口した。電池缶2には、SUSXM7ステンレス鋼よりなる正極端子4およびニッケルメッキ鋼製の負極端子5がポリプロピレンのガスケット6を介してカシメられている。電池のサイズは、厚み(D)を1.5cm、幅(W)を10cm、高さ(H)を10cmである。電解液には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを1:1の体積比で混合した溶媒に、六フッ化燐酸リチウムおよび過塩素酸リチウムをそれぞれ1モル/リットルおよび0.05モル/リットル溶解させたものを用いた。

【0016】上記SUSXM7ステンレス鋼リベットは、JIS規格品なので容易に入手できる。他に、銅を少量含有するSUS316J1やSUS316J1Lステンレス鋼も用いることができるが、SUSXM7ステンレス鋼に比べ加工性は劣る。

【0017】また、負極として黒鉛を用いたが、本発明の正極を使用するにあたり、負極活性物質は基本的に限定されず他の炭素材料や純リチウム、リチウム合金などを用いることができる。

【0018】さらに、リチウムイオン伝導性物質である電解液や固体のイオン導電体も基本的に限定されず、従来の有機電解液二次電池に用いられているものを用いることができる。たとえば、有機溶媒としては非プロトン溶媒であるエチレンカーボネートなどの環状エステル類およびテトラヒドロフラン、ジオキソランなどのエーテル類があげられ、これら単独もしくは2種以上を混合した溶媒を用いることができる。固体のイオン導電体としては、リチウムイオン導電性を有するものであれば用いることができる。その代表的なものとして、ポリエチレンオキサイドなどがあげられる。また、このような非水溶媒あるいは固体のイオン導電体に溶解される支持電解質も基本的に限定されるものではない。たとえば、LiAsF₆、LiPF₆、LiCF₃SO₃などの1種以上を用いるこ

fluorine as solute is used if electrolyte solution which adds lithium perchlorate is used, because dissolving voltage becomes 4.5V(vs. Li/Li⁺), there are not times when corrosion happens in the conventional charge-discharge reaction.

[0014]

[Working Example(s)] Below, this invention is explained making use of preferred Working Example.

[0015] Lithium cobalt composite oxide (Li_xCoO₂) electrode, graphite electrode was used to negative electrode in positive electrode. Winding with this positive electrode and negative electrode and separator in ellipse, in battery can 2 (stainless steel sheet 0.3 mm) which shows electrode group 1 which becomes in Figure 1 inserting from laminated direction and same direction of electrode, it sealed with sealing plate 3 (stainless steel sheet 0.3 mm) and the battery can with double wrapped seam system. negative electrode terminal 5 of positive electrode terminal 4 and nickel plating steel which consist of SUS XM7 stainless steel through gasket 6 of polypropylene, it is caulked in battery can 2. size of battery, thickness (D) 1.5 cm and width (W) 10 cm and height (H) is 10 cm. lithium hexafluorophosphate and lithium perchlorate respective 1 mole/liter and 0.05 mole/liter those which are melted were used for solvent which mixes with ethylene carbonate and the dimethyl carbonate with volume ratio of 1:1, in electrolyte solution.

[0016] Because above-mentioned SUS XM7 stainless steel rivet is JIS standard, it can procure easily. trace are contained also SUS316 J1 and SUS316 J1L stainless steel which can use the copper for other things, but fabricability is inferior in comparison with the SUS XM7 stainless steel.

[0017] In addition, graphite was used as negative electrode, but when positive electrode of this invention is used, negative electrode active material cannot be limited in basic and can use other carbon material and pure lithium and lithium alloy etc.

[0018] Furthermore, either ion conductor of electrolyte solution and solid which are a lithium ion conductivity substance cannot be limited in basic, can use those which are used for the conventional organic electrolyte solution secondary battery. It can increase ethylene carbonate or other cyclic esters and tetrahydrofuran, dioxolane or other ethers which are a aprotic solvent as for example organic solvent it is possible to use solvent which mixes these alone or two kinds or more. As ion conductor of solid, if it is something which possesses the lithium ion-conductive, you can use. Making representative ones, you can list polyethylene oxide etc. In addition, it is not something where also supporting electrolyte which is melted in this kind of nonaqueous solvent or ion conductor of solid is limited in the basic. for example LiAsF₆, LiPF₆, LiCF₃SO₃

とができる。

【0019】なお、本発明のリチウム電池は、一次電池と二次電池を含まれる。

【0020】

【発明の効果】以上述べたように、リチウム電池の正極端子にステンレス鋼を用いる場合に、ステンレス鋼の腐食を抑制すると共に、リベットを成形・かしの作業性を向上させ、電池の生産コストを安くする。すなわち、本発明の角形リチウム電池は、量産性および信頼性に優れるものであり、その工業的価値は極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の角形リチウム電池の一例を示した図である。

【符号の説明】

- 1 電極群
- 2 電池缶
- 3 封口板
- 4 ステンレス正極端子
- 5 Fe-Ni 負極端子
- 6 PPガスケット

or other one kind or more can be used.

[0019] Furthermore, lithium battery of this invention is included primary battery and secondary battery.

[0020]

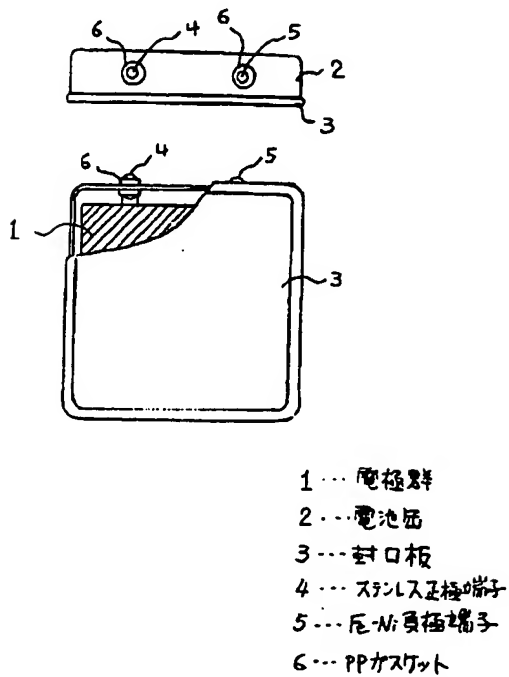
[Effects of the Invention] As above expressed, as when stainless steel is used for positive electrode terminal of the lithium battery, corrosion of stainless steel is controlled, rivet workability of the formation * caulking improving, it makes manufacturing cost of battery cheap. square lithium battery of namely, this invention is something which is superior in mass productivity and the reliability, industrial value quite is large.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is a figure which shows one example of square lithium battery of this invention.

[Explanation of Reference Signs in Drawings]

- 1 electrode group
- 2 battery can
- 3 sealing plate
- 4 stainless steel positive electrode terminal
- 5 Fe- Ni negative electrode terminal
- 6 PP gasket



【図1】

[Figure 1]